

IAP5 Rec'd PCT/PTO 28 MAR 2006

Verfahren zur Herstellung von Epoxygruppen aufweisenden
Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten.

Aus DE-A 28 359 40 ist ein Verfahren zur Herstellung von bicyclischen Terpen-Oxiranen durch Epoxidieren von ungesättigten Terpenkohlenwasserstoffen mit Peressigsäure-Essigsäure-Mischung, die noch geringe Mengen Schwefelsäure enthält, in Gegenwart von chlorierten Kohlenwasserstoffen und 0,3 bis 0,7 Mol Alkalicarbonat oder 0,6 bis 1,4 Mol Alkalihydrogencarbonat pro Mol Säuregehalt der Peressigsäuremischung bekannt. Gemäß Beispiel 1 wird α -Pinenepoxid durch Epoxidierung von α -Pinen mit Peressigsäure in Gegenwart von Chloroform und Soda in einer Ausbeute von 93 % der Theorie erhalten.

In EP-B 55 387 (bzw. entsprechende US-A 4 882 442) ist ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden, z.B. α -Pinenepoxid, durch Epoxidation der zugrundeliegenden Olefine mit starken Säuren enthaltender Peressigsäure in Gegenwart von Lösungs-

mitteln, z.B. Chlorkohlenwasserstoffen, beschrieben, wobei die starke Säure, z.B. Schwefelsäure, vor der Zugabe der Peressigsäure zu dem Reaktionsgemisch mit einer anorganischen Base gebunden wird und das Reaktionsgemisch neben dem entsprechenden Olefin noch 0,50 bis 0,74 val säurebindendes Mittel, z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, pro Mol Gesamtmenge an Peressigsäure und Essigsäure enthält. Gemäß Beispiel 1 wird durch die Verwendung von gepufferter Gleichgewichts-Peressigsäure und die Pufferung der Essigsäure während der Epoxidierung α -Pinenepoxid in Ausbeuten von 95 % der Theorie erhalten, während gemäß Vergleichsbeispiel 1, in dem nach dem Verfahren von DE-A 28 35 940 gearbeitet wurde, d.h. die Essigsäure während der Epoxidierung gepuffert wurde, aber ungepufferte Gleichgewichts-Peressigsäure eingesetzt wurde, α -Pinenepoxid in Ausbeuten von 71 % erhalten wird.

Aus DE-AS 1 061 321 (bzw. entsprechende US-A 3 455 877) ist ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, in denen Epoxygruppen oder Epoxygruppen enthaltende Reste mittels Silicium-Kohlenstoff-Bindung an das Siliciumatom gebunden sind, durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen, die mindestens eine durch Si-C-Bindung an das Si-Atom gebundene C=C-Gruppe im Molekül enthalten, mit Peressäuren, z.B. Peressigsäure, bekannt. Gemäß den Beispielen 3 bis 6 werden die Epoxidierungen mit Peressigsäure in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Natriumacetat, durchgeführt und die entsprechenden Organo(poly)siloxane mit SiC-gebundenen, Epoxygruppen enthaltenden Resten in Ausbeuten von umgerechnet 18 bis 55 % der Theorie erhalten.

In E. P. Plueddemann et al., J. Am. Chem. Soc. 81, 2632 (1959), ist die Epoxidierung von einem Vinylsiloxan und einem Allylsilan mit Peressigsäure in Gegenwart von einem säurebindenden Mittel, wie Natriumacetat, beschrieben, wobei im ersteren Fall vergelte Partikel anfallen und im letzteren Fall kein Epoxysilan erhalten wird, da alle Allylgruppen unter dem Einfluß der Säure vom Siliciumatom abgespalten wurden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, bereitzustellen, bei dem die Organosiliciumverbindungen in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, durch Epoxidierung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, mit Peressigsäure, die Essigsäure und katalytische Mengen an starker Säure enthält, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln dadurch gekennzeichnet, daß die starke Säure vor der Epoxidierung mit Peressigsäure mit einer mindestens äquivalenten Menge einer Base gebunden wird und während der Epoxidierung 0,4 bis 0,8 mol säurebindende Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.

Vorzugsweise werden zur Epoxidierung Lösungen der Peressigsäure in Essigsäure, die katalytische Mengen an starken Säuren enthalten, wie technische Peressigsäure, verwendet. Peressigsäure wird durch Umsetzung von Essigsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen an starker Säure hergestellt. Technische Peressigsäure stellt daher ein Gemisch aus Peressigsäure, Essigsäure, Wasserstoffperoxid, Wasser und starke Säure dar. Als starke Säure wird vorzugsweise Schwefelsäure verwendet, die in Mengen von vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% vorliegt. Bevorzugt enthält die technische Peressigsäure ca. 40 Gew.-% Peressigsäure und ca. 45 Gew.-% Essigsäure, wie sie aus den Vorprodukten in industriell verfügbaren Konzentrationen anfällt.

Beispiele für Basen, die zur Neutralisierung der starken Säure vor der Epoxidierung eingesetzt werden, sind Alkali- und Erdalkalisalze der Essigsäure, Alkali- und Erdalkalicarbonate, Alkali- und Erdalkalihydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalihydroxide. Bevorzugt wird Natriumacetat bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die Zugabe der Base erfolgt vorzugsweise in fester Form. Es können aber auch wässrige oder konzentriert wässrige Lösungen der Base eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1 bis 2 Gew.-% Natriumacetat zugegeben.

Die gepufferte Peressigsäure wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1,1 bis 1,5 val Peressigsäure pro val zu epoxidierender Doppelbindung eingesetzt.

Als säurebindende Mittel zur Neutralisierung der Essigsäure während der Epoxidierung werden vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate eingesetzt. Bevorzugt wird Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Die Zugabe des säurebindenden Mittels erfolgt vorzugsweise in fester Form.

Vorzugsweise wird das säurebindende Mittel in solchen Mengen zugegeben, daß das Reaktionsgemisch während der Epoxidierung einen pH-Wert von 4 bis 7 aufweist. Bevorzugt wird das säurebindende Mittel in solchen Mengen zugegeben, daß 0,6 bis 0,7 val säurebindendes Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.

Als organische Lösungsmittel werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Benzol, oder Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan verwendet.

Organisches Lösungsmittel wird vorzugsweise in Mengen von 80 bis 160 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Epoxidierung eingesetzten Organosiliciumverbindung, eingesetzt.

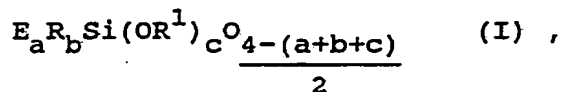
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise die umzusetzende Organosiliciumverbindung, gelöst in organischem Lösungsmittel, vorgelegt, das säurebindende Mittel zugegeben, das Gemisch kräftig gerührt und die gepufferte Peressigsäure zudosiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 70°C, bevorzugt 20°C bis 50°C, und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden.

Die Reaktionszeit beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 2 bis 24 Stunden.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird vorzugsweise soviel Wasser zugegeben, wie notwendig ist, um die anorganischen Salze zu lösen. Die Salze, wie auch Essigsäure, werden also vorzugsweise wässrig ausgewaschen und durch Phasentrennung entfernt. Vorzugsweise wird anschließend mit wässriger Lösung von anorganischer Base, wie Natriumhydrogencarbonat, gewaschen, um letzte Säurespuren zu entfernen. Das organische Lösungsmittel wird vorzugsweise destillativ entfernt. Dabei können wasserhaltige Lösungen vorteilhaft im gleichen Verfahrensschritt azeotrop getrocknet werden. Trübungen, durch anorganische Salze verursacht, werden gegebenenfalls durch Filtration beseitigt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten, E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,

a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

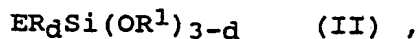
b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe $a+b+c \leq 4$, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist, hergestellt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organosiliciumverbindungen sind bevorzugt Silane oder Organo(poly)siloxane.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel



wobei R, R^1 und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und d 0, 1 oder 2 ist,

oder Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel



wobei R und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
e 0 oder 1,
m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,
hergestellt.

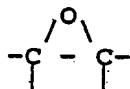
Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organosiliciumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 4 bis 10 000 mm²·s⁻¹ bei 25°C, bevorzugt 4 bis 2 000 mm²·s⁻¹ bei 25°C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

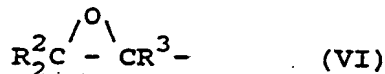
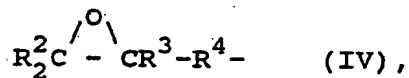
Beispiele für Alkylreste R¹ sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl- und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste R¹, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Die Reste E mit mindestens einer Epoxygruppe, also einer Epoxygruppe der Formel



sind vorzugsweise nur aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Epoxysauerstoffatomen gegebenenfalls neben Ethersauerstoff- oder Carbonylsauerstoffatomen oder neben Ethersauerstoff- und Carbonylsauerstoffatomen aufgebaut.

Die Reste E sind bevorzugt solche der Formel



wobei R^2 gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom und/oder durch mindestens eine Carbonylgruppe substituiert sein kann, und

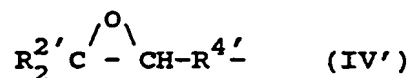
R^5 einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest gelten im vollen Umfang für Kohlenwasserstoffreste R^2 und R^3 mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest. Vorzugsweise sind die Kohlenwasserstoffreste R^2 und R^3 Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest.

Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste R^4 sind lineare oder verzweigte Alkylenreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, wie der Methylen-, Ethylen-, Butylen- und Octylenrest; Cycloalkylenreste, wie der Ethylencyclohexylenrest; und Arylenreste, wie der Phenylen-, Xenylen- und Tolylenrest.

Beispiele für Reste E der Formel IV sind der 2,3-Epoxy-3-methyl-butylrest, 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest, 3,4-Epoxypentylrest, 4,5-Epoxyhexylrest, 3,4-Epoxy-2,3-dimethyl-butylrest, 6,7-Epoxyoctylrest und 4,5-Epoxy-4,5-dimethyl-hexylrest,

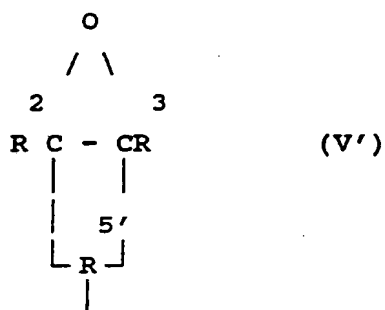
wobei bevorzugte Beispiele trialkylsubstituierte Epoxygruppen E¹ der Formel



sind, worin R^2 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, bevorzugt einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, und R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, bevorzugt einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, bedeutet.

Beispiele für Epoxygruppen E¹ sind der 2,3-Epoxy-3-methylbutylrest und der 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest, wobei der 6,7-Epoxy-7-methyl-octylrest bevorzugt ist. Besonders bevorzugt sind Disiloxane mit 6,7-Epoxy-7-methyl-octylresten.

Reste E der Formel V sind vorzugsweise Epoxygruppen enthaltende cyclische, bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Epoxygruppen enthaltende bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste E² der Formel



bevorzugt sind, worin R^2 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 R^5 einen dreiwertigen cyclischen oder bicyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß das Siliciumatom direkt an das Ringsystem gebunden ist.

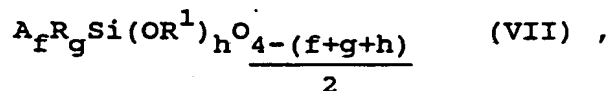
Beispiele für Reste E der Formel V sind Epoxygruppen enthaltende Cycloalkylreste, wie
der 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethylrest
und der 5,6;9,10-Diepoxycyclododecanylrest;
und Epoxygruppen enthaltende bicyclische oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste, wie
der 2-(5,6-Epoxynorbornan-2-yl)ethylrest,
der 5,6-Epoxynorbornan-2-ylrest
und der 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8(9)-ylrest (das Ringsystem kann dabei über das C₈- oder das C₉-Atom an das Siliciumatom gebunden sein).

Ein bevorzugtes Beispiel für den Rest E der Formel V ist der 5,6-Epoxynorbornan-2-ylrest und der 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8(9)-ylrest. Besonders bevorzugt sind Disiloxane mit 5,6-Epoxynorbornan-2-ylresten oder 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8(9)-ylresten.

Beispiele für Reste E der Formel VI sind der 1,2-Epoxy-2-propylrest, 1,2-Epoxybutylrest, 1,2-Epoxy-2-methyl-propylrest und 2,3-Epoxy-3-methyl-2-butylrest.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-

bindung je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben, A gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bedeuten,

f 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0,

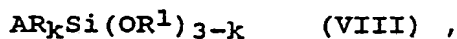
g 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0 bis 3,

h 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0 bis 3

und die Summe a+b+c ≤ 4, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als Organosiliciumverbindungen Silane oder Organo(poly)siloxane eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt als Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel



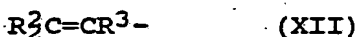
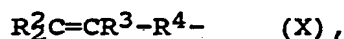
wobei R, R¹ und A die oben dafür angegebene Bedeutung haben und k 0, 1 oder 2 ist,

oder Organo(poly)siloxane der allgemeinen Formel



wobei R und A die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 l 0 oder 1,
 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und
 p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,
 eingesetzt.

Die Reste A sind bevorzugt solche der Formel



wobei R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Reste A der Formel X sind trialkylsubstituierte Doppelbindungen enthaltende Reste, wie der 3-Methyl-2-butenylrest und der 7-Methyl-6-octenylrest; dialkylsubstituierte Doppelbindungen enthaltende Reste, wie der 3-Pentenylrest und der 2,3-Dimethyl-3-butenylrest; und endständige Doppelbindungen enthaltende Reste, wie der 5-Hexenylrest und der 9-Decenylrest.

Beispiele für Reste A der Formel XI sind Doppelbindungen enthaltende cyclische, bicyclische und tricyclische Kohlenwasserstoffreste, wie Cyclohexenylethylreste und Norbornenylethylreste.

Beispiele für Reste A der Formel XII sind der Propen-2-yl-rest, der 1-Butenylrest und der 2-Methyl-1-propenylrest.

Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Epoxidierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich gezeigt, daß trialkylsubstituierte Doppelbindungen schneller als dialkylsubstituierte Doppelbindungen und diese wiederum schneller als endständige Doppelbindungen epoxidiert werden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß bei gleichem olefinischen Rest A Silane oder Disiloxane schneller reagieren als Organo(poly)siloxane, aber Epoxygruppen aufweisende Organo(poly)siloxane trotzdem in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Die Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, werden hergestellt durch Anlagerung von Dienen an Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren, wie Platinverbindungen oder Platin-komplexen. Da bei der Hydrosilylierung α -Olefine leichter reagieren als cyclische bzw. dialkyl- oder trialkylsubstituierte Olefine, erfolgt die Hydrosilylierung mit der gewünschten Selektivität. Vinylcyclohexen wird also an der exocyclischen Doppelbindung hydrosilyliert, während die übrigbleibende cyclische Doppelbindung gut mit Peressigsäure reagiert. Bei 7-Methyl-1,6-octadien wird glatte Hydrosilylierung an der endständigen Doppelbindung (1-Stellung) und eine sehr schnelle Epoxidierung an der trialkylsubstituierten Doppelbindung (6-Stellung) erzielt.

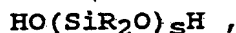
Aus den bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, die Alkoxygruppen enthalten, können durch Kondensation höhere Polymere hergestellt werden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxane können mit Organopolysiloxanen equilibriert werden.

Als Organopolysiloxane, mit denen die Epoxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane equilibriert werden können, werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



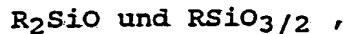
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxans und Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxans wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Epoxygruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Organopolysiloxanen und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt ist Tetramethylammoniumhydroxid. Basische Katalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), bevorzugt 200 bis 1 000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organopolysiloxane, verwendet.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird gegebenenfalls in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organopolysiloxane, mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Epoxygruppen aufweisenden Organo(poly)siloxane können zur Imprägnierung von Fasern, also zur Textilausrüstung, verwendet werden und sind kationisch polymerisierbar.

Beispiel 1:

175 g (0,50 Mol) des Additionsprodukts aus einem Mol 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und zwei Mol 4-Vinylcyclohexen, 1,3-Bis[2-(3-Cyclohexenyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, werden in 450 g Trichlorethylen gelöst und es werden 168 g Natriumcarbonat zugesetzt. Zu dem Gemisch werden unter Kühlung innerhalb von einer Stunde 240 g technische Peressigsäure (entsprechend 19,2 g Aktivsauerstoff), in der kurz vor der Zugabe 4 g Natriumacetat gelöst wurden, zugetropft und das Reaktionsgemisch wird für weitere 6 Stunden auf 35°C bis 40°C erwärmt. Die nicht gelösten Salze werden in 300 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Epoxidlösung wird zweimal mit je 100 ml verdünnter (ca. 2 %iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann bei 100°C und 1020 hPa (abs.) und anschließend bei 100°C und 5 hPa (abs.) einkonzentriert. Es werden 187 g (98 % der Theorie) eines farblosen Öls mit einer Viskosität von $38 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts

1,3-Bis[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan ergibt einen Epoxidgehalt von über 96 %, bezogen auf die eingesetzte olefinische Doppelbindung. Das Produkt hat ein Epoxyequivalentgewicht von 197.


Beispiel 2:

Zu einem Gemisch aus 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, das durch Addition von 7-Methyl-1,6-octadien an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan hergestellt wurde, 200 g Toluol und 84 g Natriumhydrogencarbonat werden unter Rühren und Kühlung bei 25°C bis 30°C innerhalb einer Stunde 122 g technische Peressigsäure (entsprechend 9,6 g Aktivsauerstoff), die 1,67 Gew.-% Natriumacetat enthält, zugeotropft. Es wird bei gleicher Temperatur weitere 4 Stunden gerührt. Die nicht gelösten Salze werden in 150 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Toluollösung wird zweimal mit je 50 ml verdünnter (ca. 2 %iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Toluol wird abdestilliert und von dem Rückstand werden bei 80°C und 5 hPa (abs.) die Lösungsmittelreste destillativ entfernt. Es werden 103 g (99 % der Theorie) einer klaren, farblosen Flüssigkeit mit einer Viskosität von $13 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C erhalten. Das Produkt, 1,3-Bis(6,7-epoxy-7-methyloctyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, enthält gemäß dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weniger als 1 % der eingesetzten Doppelbindungs Menge. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 209.

Beispiel 3:

Zusammen mit 600 g Toluol und 252 g Natriumbicarbonat werden 272 g eines olefinisch ungesättigten Copolymerisats aus Trimethylsiloxan- und 2-(3-Cyclohexenyl)ethylmethylsiloxaneinheiten mit einer Jodzahl von 127 und einer Viskosität von $133 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C vorgelegt. Zu dieser Mischung tropft man unter gutem Rühren bei 35 - 40°C in etwa 1 Stunde 360 g Peressigsäure, die 29 g Aktivsauerstoff enthält, und der zuvor 6 g Natriumacetat zugemischt wurde. Nach weiteren 18 Stunden bei gleicher Temperatur löst man das entstandene NaOAc mit

350 ml Wasser auf und wäscht die organische Phase mit 150 ml 7 %iger Natriumbicarbonatlösung. Das noch enthaltene Wasser kreist man unter leichtem Vakuum bei ca. 45°C aus und entfernt dann das Toluol bei 80°C und 5 hPa (abs.). Man erhält 236 g klares, farbloses Siliconöl mit der Viskosität von 840 mm²/s bei 25°C. Der Vergleich der Signale von restlichen


-CH=CH-Protonen bei 5,6 ppm mit entstandenen -CH-CH-Protonen bei 3,1 ppm im ¹H-NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von 90 % der Theorie. Das Produkt, ein Organopolysiloxan aus Trimethylsiloxan- und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyl-methylsiloxaneinheiten hat ein Epoxydequivalentgewicht von 238. Die Hydroxylzahl von 0,15 zeigt, daß weniger als 0,1 Mol% aller entstandenen Epoxygruppen hydrolytisch geöffnet sind.

Beispiel 4:

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 70,0 g (0,25 Mol) des 96,5 %igen (3,5 % Stereoisomere) 1,3-Bis(3-methyl-2-butenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans mit allylischer C=C-Doppelbindung anstelle von 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan eingesetzt werden. Es werden 74,5 g 1,3-Bis(2,3-epoxy-3-methylbutyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als farblose, klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 4,2 mm²·s⁻¹ bei 25°C erhalten. Gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum haben sich 94 % der olefinischen Doppelbindungen zum Epoxid umgesetzt. Produkte entsprechend einer sauren hydrolytischen Ringöffnung oder eine Abspaltung von allylischen Seitenketten wurden nicht beobachtet. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 162.

Beispiel 5:

64 g (0,20 Mol) 1,3-Bis(5-norbornen-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, das durch Addition von Norbornadien an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan hergestellt wurde, werden mit 150 g Toluol und 84 g Natriumhydrogencarbonat gemischt. Zu dem Gemisch werden unter Rühren bei 30°C innerhalb einer Stunde 122 g technische Peressigsäure (entsprechend 9,6 g Aktivsauerstoff), die 1,67 Gew.-% Natriumacetat enthält, zugetropft. Es wird weitere 6 Stunden bei 30°C gerührt. Die nicht gelösten Salze werden in 150 ml Wasser gelöst und die Wasserphase wird abgetrennt. Die Toluollösung wird zweimal mit je 50 ml verdünnter (ca. 2 %iger) Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Toluol wird bei 80°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt. Es werden 66 g 1,3-Bis(5,6-epoxynorbornan-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als farbloses Öl mit einer Viskosität von 104 mm²·s⁻¹ bei 25°C erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum weist keine olefinischen Protonen (Nachweisgrenze ca. 1 %) auf. Das Produkt hat ein Epoxidequivalentgewicht von 176.

Beispiel 6:

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 144 g (0,50 Mol) 7-Methyl-6-octenyl-triethoxysilan anstelle von 95,5 g (0,25 Mol) 1,3-Bis(7-Methyl-6-octenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan eingesetzt werden. Es werden 125 g 6,7-Epoxy-7-methyloctyltriethoxysilan, das eine Viskosität von 4 mm²·s⁻¹ bei 25°C besitzt, erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von mehr als 95 %, wobei die Ethoxygruppen am Silan erhalten bleiben. Das Silan hat ein Epoxidequivalentgewicht von 316.

Beispiel 7:

99 g (0,25 Mol) 1,3-Bis[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit einem Epoxidequivalentgewicht von 197, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist, werden zusammen mit 962 g (2,6 Mol) Decamethylcyclopentasiloxan unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Zu der Mischung werden dann 3,9 ml einer 25 %igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 80°C gerührt und dann zur Desaktivierung des Katalysators eine Stunde bei 150°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden anschließend bei 150°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt und der Rückstand filtriert. Es wird ein klares, farbloses Öl mit einer Viskosität von $120 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 25°C und einen Epoxidequivalentgewicht von 2000 erhalten.

Beispiel 8:

69 g des Organopolysiloxans aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-methylsiloxaneinheiten mit einem Epoxidequivalentgewicht von 580, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, werden mit 500 g (1,35 Mol) Decamethylcyclopentasiloxan gemischt und die Mischung wird unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Zu der Mischung werden bei 80°C 2,1 ml einer 25 %igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol gegeben und die Mischung wird bei 110°C 3 Stunden gerührt. Dann werden erneut 1,0 ml einer 25 %igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol zugegeben und es wird 3 Stunden bei 110°C gerührt. Zur Desaktivierung des

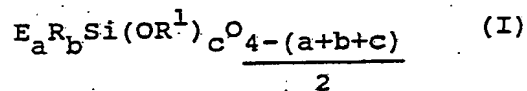
Katalysators wird die Reaktionsmischung anschließend eine Stunde bei 150°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 150°C und 5 hPa (abs.) destillativ entfernt und der Rückstand filtriert. Es wird ein klares, farbloses Öl mit einer Viskosität von 5 100 mm²·s⁻¹ bei 25°C und einem Epoxidequivalentgewicht von 3 840 erhalten.

Beispiel 9:

402 g eines olefinisch ungesättigten Copolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und (7-Methyl-6-octenyl)-methylsiloxaneinheiten mit der Jodzahl 59,8 und einer Viskosität von 117 mm²/s bei 25°C werden mit 420 g Toluol und 176 g Natriumbicarbonat gut vermischt. Bei 35 - 40°C werden in 1,5 Stunden 252 g technische Peressigsäure (entsprechend 20 g Aktivsauerstoff) gemischt mit 4,2 g Natriumacetat zudosiert. Man läßt über Nacht ausreagieren und setzt dann 245 g Wasser zu. Nach Phasentrennung wäscht man die Toluolphase mit 105 g 7 %iger NaHCO₃-Lösung und kreist das noch enthaltene Wasser bei 45°C und leichtem Vakuum aus. Nach Einkonzentrieren bei 80°C und 5 hPa und Filtration erhält man 363 g eines klaren, farblosen Öls der Viskosität 175 mm²/s bei 25°C. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist anhand der Integrale für das olefinische Proton des Ausgangsmaterials und für das epoxidgebundene Proton des Produkts ein Umsatz von 91 % der Theorie zu entnehmen. Das gewonnene Organopolysiloxan aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und (7-Methyl-6,7-epoxyoctyl)-methylsiloxaneinheiten hat ein Epoxidequivalentgewicht von 483 bei einer hydrolytischen Ringöffnungsquote von weniger als 0,2 Mol%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, durch Epoxidierung von Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung je Rest enthalten, mit Peressigsäure, die Essigsäure und katalytische Mengen an starker Säure enthält, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln dadurch gekennzeichnet, daß die starke Säure vor der Epoxidierung mit Peressigsäure mit einer mindestens äquivalenten Menge einer Base gebunden wird und während der Epoxidierung 0,4 bis 0,8 val säurebindende Mittel pro Mol Gesamtsäure an Peressigsäure und Essigsäure vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, solche der allgemeinen Formel



sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,

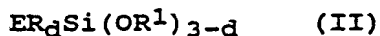
a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe $a+b+c \leq 4$, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Silane der allgemeinen Formel



sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

E ein einwertiger SiC-gebundener organischer Rest mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest und

d 0, 1 oder 2 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



sind, wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R¹ gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

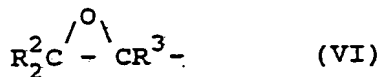
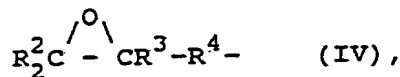
E gleiche oder verschiedene, einwertige SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest bedeuten,

e 0 oder 1,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß E ein Rest der Formel



ist, wobei R^2 gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

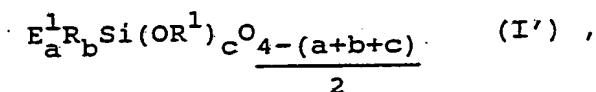
R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom und/oder durch mindestens eine Carbonylgruppe substituiert sein kann und

R^5 einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als säurebindende Mittel Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Chlorkohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen Organopolysiloxane, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, mit Organopolysiloxanen ausgewählt aus

der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

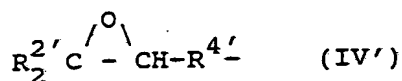
9. Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

E^1 ein SiC-gebundener Rest mit einer trialkylsubstituierten Epoxygruppe der Formel

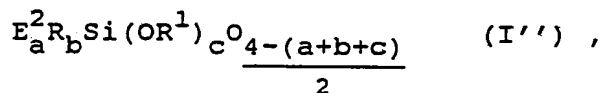


bedeutet, worin $R^{2'}$ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest und $R^{4'}$ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0
 b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0
 c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0
 und die Summe $a+b+c \leq 4$, durchschnittlich 1,0 bis 4,0
 ist.

10. Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß E^1 ein 6,7-Epoxy-7-methyloctylrest ist.

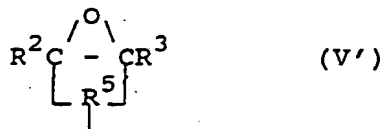
11. Organosiliciumverbindungen, die SiC-gebundene organische Reste mit mindestens einer Epoxygruppe je Rest enthalten, der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten,

R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeuten,

E^2 einen SiC-gebundenen Rest der Formel



bedeutet, worin R^2 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^3 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch mindestens ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann und

R^5 einen dreiwertigen cyclischen oder bicyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß das Siliciumatom direkt an das Ringsystem gebunden ist,

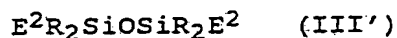
a 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0

b 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

c 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,0 bis 3,0

und die Summe $a+b+c \leq 4$, durchschnittlich 1,0 bis 4,0 ist.

12. Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie Disiloxane der allgemeinen Formel



sind, wobei E^2 ein 5,6-Epoxynorbornan-2-ylrest oder ein 3,4-Epoxytricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8(9)-ylrest bedeutet und R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl.5 C07F7/08; C07F7/18; C08G77/38 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl.5 C07F; C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 3 219 624 (COHEN, M.) 23 November 1965 see the whole document ----	1-8
Y	US, A, 4 882 442 (EDL, W. ET AL.) 21 November 1989 cited in the application see the whole document -----	1-8
Y	US, A, 3 455 877 (PLUEDDEMANN, E.P.) 15 July 1969 see the whole document -----	1-8
Y	DE, A, 2 835 940 (HOECHST AG) 28 February 1980 cited in the application see the whole document -----	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 1992 (02.11.92)		Date of mailing of the international search report 14 December 1992 (14.12.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 300 163 (DEGUSSA AG) 25 January 1989 see the whole document ---	1-8
A	US, A, 3 642 830 (FRANKEL, M.B. ET AL.) 15 February 1972 see the whole document -----	1-8
X	EP, A, 0 179 355 (SCM CORPORATION) 30 April 1986 see the whole document -----	9,11
A		10,12

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201982
SA 63611**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3219624		FR-A- 1289721 GB-A- 968204	
US-A-4882442	21-11-89	DE-A- 3049434 EP-A, B 0055387	29-07-82 07-07-82
US-A-3455877	15-07-69	GB-A- 834326	
DE-A-2835940	28-02-80	None	
EP-A-0300163	25-01-89	DE-A- 3723843 DE-A- 3872967 JP-A- 1031774	26-01-89 27-08-92 02-02-89
US-A-3642830	15-02-72	None	
EP-A-0179355	30-04-86	JP-A- 61106585	24-05-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01982

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C07F7/08; C07F7/18; C08G77/38		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07F ; C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US,A,3 219 624 (COHEN, M.) 23. November 1965 siehe das ganze Dokument ----	1-8
Y	US,A,4 882 442 (EDL, W. ET AL.) 21. November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-8
Y	US,A,3 455 877 (PLUEDDEMANN, E.P.) 15. Juli 1969 siehe das ganze Dokument ----	1-8
Y	DE,A,2 835 940 (HOECHST AG) 28. Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-8
-/-		
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
02.NOVEMBER 1992	14.12.92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	RINKEL L.J.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 300 163 (DEGUSSA AG) 25. Januar 1989 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	US,A,3 642 830 (FRANKEL, M.B. ET AL.) 15. Februar 1972 siehe das ganze Dokument ---	1-8
X	EP,A,0 179 355 (SCM CORPORATION) 30. April 1986 siehe das ganze Dokument -----	9,11 10,12
A		

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**EP 9201982
SA 63611**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3219624		FR-A- 1289721 GB-A- 968204	
US-A-4882442	21-11-89	DE-A- 3049434 EP-A,B 0055387	29-07-82 07-07-82
US-A-3455877	15-07-69	GB-A- 834326	
DE-A-2835940	28-02-80	Keine	
EP-A-0300163	25-01-89	DE-A- 3723843 DE-A- 3872967 JP-A- 1031774	26-01-89 27-08-92 02-02-89
US-A-3642830	15-02-72	Keine	
EP-A-0179355	30-04-86	JP-A- 61106585	24-05-86

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82